

AIPF

6

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-220544

(43)Date of publication of application : 14.08.2001

(51)Int.Cl.

C09D201/00
C09D 5/00
C09D133/14

(21)Application number : 2000-030087

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.2000

(72)Inventor : OKUBO TAKASHI
ADACHI NAOHITO
HARAKAWA HIROMI
YOSHIHARA ICHIRO

(54) WATER DISPERSION COATING MATERIAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water dispersion coating material composition which excels in dispersion stability, coating material performance and the like.

SOLUTION: The water dispersion coating material composition is obtained by dispersing particles of a heat-curable powder coating material into water with the user of a suspension stabilizer, and the average particle diameter of the particle dispersed into water is in the range of 1 μm -10 μm , and the suspension stabilizer is the one obtained by neutralizing an aqueous acrylic resin having a content of 10-200 mer units of at least one polyoxyalkylene chain selected from a polyethylene oxide chain, a polypropylene oxide chain, a polyethylene polypropylene oxide chain, a polyethylene polytetraethylene oxide chain, and a polypropylene tetraethylene oxide chain by an alkylene oxide bonding in the suspension stabilizer of 10-50 wt.%, a hydroxy number of 10-300 mgKOH/g, and an acid value of 10-300 mgKOH/g with a basic substance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-220544

(P2001-220544A)

(43)公開日 平成13年8月14日(2001.8.14)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 9 D 201/00
5/00
133/14

識別記号

F I
C 0 9 D 201/00
5/00
133/14

テ-マ-ト*(参考)
4 J 0 3 8

A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-30087(P2000-30087)

(22)出願日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 大久保 崇

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 安達 尚人

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 原川 浩美

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水分散塗料組成物

(57)【要約】

【課題】 分散安定性、塗膜性能などに優れた水分散塗料組成物を提供する。

【解決手段】 懸濁安定剤を用いて熱硬化性粉体塗料粒子を水中に分散させてなる水分散塗料組成物であって、水中に分散した粉体粒子の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ の範囲であり、そして該懸濁安定剤がポリエチレンオキサイド鎖、ポリプロピレンオキサイド鎖、ポリエチレンポリプロピレンオキサイド鎖、ポリエチレンポリテトラエチレンオキサイド鎖、ポリプロピレンテトラエチレンオキサイド鎖から選ばれる少なくとも1種以上の10~200量体のポリアルキレンオキサイド鎖を該懸濁安定剤中にアルキレンオキサイド結合による含有量が10~50重量%の範囲である水酸基価10~300mg KOH/g及び酸価10~300mg KOH/gの範囲の水性アクリル系樹脂を塩基性物質で中和したものであることを特徴とする水分散塗料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 懸濁安定剤を用いて熱硬化性粉体塗料粒子を水中に分散させてなる水分散塗料組成物であって、水中に分散した粉体粒子の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲であり、そして該懸濁安定剤がポリエチレンオキサイド鎖、ポリプロピレンオキサイド鎖、ポリエチレンポリプロピレンオキサイド鎖、ポリエチレンポリテトラエチレンオキサイド鎖、ポリプロピレンテトラエチレンオキサイド鎖から選ばれる少なくとも1種以上の10～200量体のポリアルキレンオキサイド鎖を該懸濁安定剤中にアルキレンオキサイド結合による含有量が10～50重量%の範囲である水酸基価10～300mg KOH/g及び酸価10～300mg KOH/gの範囲の水性アクリル系樹脂を塩基性物質で中和したものであることを特徴とする水分散塗料組成物。

【請求項2】 懸濁安定剤が、水分散塗料組成物の固形分100重量部に対し、1～20重量部の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の水分散塗料組成物。

【請求項3】 ポリアルキレンオキサイド鎖が、ポリエチレンオキサイド鎖であることを特徴とする請求項1又は2に記載の水分散塗料組成物。

【請求項4】 水性アクリル樹脂が、重量平均分子量5000～100000の範囲であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の水分散塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水分散塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 当産業界では環境規制に合う低VOC（揮発性有機化合物、以下同様の意味を示す。）の塗料が望まれている。また塗膜の薄膜化、高仕上がりへの要求も著しい。このような低VOCの塗料として粉体塗料、粒径が $1\mu\text{m}$ 未満の水性塗料や粒径1～ $10\mu\text{m}$ の粉体塗料を水中に分散させた粉体スラリー塗料等が知られている。

【0003】これらの塗料の中で粉体塗料は仕上がり向上の為に微粒子のものを使用すると、静電粉体塗装による塗着効率が大幅に低下するので粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の粒子を使用することは難しい。また塗装設備も、粉体専用設備が必要となり経済的に不利である。

【0004】また、粒径 $1\mu\text{m}$ 未満の水性塗料（水性エマルジョン塗料など）においては、塗膜の仕上がり性が不十分であり、ワキなどが発生するといった問題がある。

【0005】それに対し粉体スラリー塗料は、従来の粉体塗料に比べ微粉で使用でき、塗布したときの粒子のパッキングが緻密になるため、塗面の平滑性が良好である。さらに粉体スラリー塗料では既存の水性塗装設備が設備で塗装可能であるといった利点がある。また水性塗料（水性エマルジョン塗料など）に対し、粒子径が大き

いためワキが発生しにくく、仕上がりも良好である。

【0006】この粉体スラリー塗料は、微粉化した粉体塗料粒子を懸濁安定剤により水中に分散させることによって製造される。該分散化は、懸濁安定剤を予め水に溶解させ、次いでこの溶液に粉体粒子を混合分散させることにより行なわれる。従来から懸濁安定剤として、水溶性高分子が知られており、具体的には一般にポリビニルアルコール重合体やポリエチレンオキサイド化合物が使用されている。

【0007】しかしながら、上記した水溶性高分子の懸濁安定剤を使用した粉体スラリー塗料では、懸濁安定剤が塗膜中に残存するために、粉体スラリーを構成する樹脂成分との相溶性が悪く、また塗膜中に取り込まれないため、塗膜が白濁したり、耐水性などの塗膜物性が低下したりするといった問題が起こる。また高水酸基価、高酸価のポリエステル樹脂やアクリル樹脂を塩基性物質で中和した水溶性樹脂なども検討されているが、仕上がり、耐水性の改善は可能なものの、十分な水分散性が得られていない。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、かかる問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の懸濁安定剤を用いて熱硬化性粉体塗料粒子を水中に分散させたものが、水分散安定性、仕上がり性、塗膜性能等に優れたものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、1、 懸濁安定剤を用いて熱硬化性粉体塗料粒子を水中に分散させてなる水分散塗料組成物であって、水中に分散した粉体粒子の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲であり、そして該懸濁安定剤がポリエチレンオキサイド鎖、ポリプロピレンオキサイド鎖、ポリエチレンポリプロピレンオキサイド鎖、ポリエチレンポリテトラエチレンオキサイド鎖、ポリプロピレンテトラエチレンオキサイド鎖から選ばれる少なくとも1種以上の10～200量体のポリアルキレンオキサイド鎖を該懸濁安定剤中にアルキレンオキサイド結合による含有量が10～50重量%の範囲である水酸基価10～300mg KOH/g及び酸価10～300mg KOH/gの範囲の水性アクリル系樹脂を塩基性物質で中和したものであることを特徴とする水分散塗料組成物、2、 懸濁安定剤が、水分散塗料組成物の固形分100重量部に対し、1～20重量部の範囲であることを特徴とする上記の水分散塗料組成物、3、 ポリアルキレンオキサイド鎖が、ポリエチレンオキサイド鎖であることを特徴とする上記1又は2の水分散塗料組成物、4、 水性アクリル樹脂が、重量平均分子量5000～100000の範囲であることを特徴とする上記1乃至3のいずれか1項の水分散塗料組成物に関する。

【発明の実施の形態】 以下、本発明について説明する。

【0010】本発明において、熱硬化性粉体塗料粒子を水中に分散させるために使用する懸濁安定剤は、ポリエチレンオキサイド鎖、ポリプロピレンオキサイド鎖、ポリエチレンポリプロピレンオキサイド鎖、ポリエチレンポリテトラエチレンオキサイド鎖、ポリプロピレンポリテトラエチレンオキサイド鎖から選ばれる少なくとも1種以上の10~200量体のポリアルキレンオキサイド鎖を該懸濁安定剤中にアルキレンオキサイド結合による含有量が10~50重量%の範囲である水酸基価10~300mg KOH/g及び酸価10~300mg KOH/gの範囲の水性アクリル系樹脂を塩基性物質で中和したものである。

【0011】水性アクリル系樹脂にポリアルキレンオキサイド鎖を導入させる方法としては、ポリアルキレンオキサイド結合を有するラジカル重合性不飽和モノマーをその他のラジカル重合性不飽和モノマーと共重合反応させることで達成できる。ポリアルキレンオキサイド鎖を有するラジカル重合性不飽和モノマーの市販品として、例えば商品名として、バイソマーS10W（第一工業製薬製、メトキシ基末端ポリエチレンオキサイド（23量体）メタクリレート）、RMA-450M（日本乳化剤製、メトキシ基末端ポリエチレンオキサイド（45量体）メタクリレート）、バイソマーS20W（第一工業製薬製、メトキシ基末端ポリエチレンオキサイド（45量体）メタクリレート）、PME-4000（日本油脂製、メトキシ基末端ポリエチレンオキサイド（90量体）メタクリレート）、AP-800（日本油脂製、水酸基末端プロピレンオキサイド（13量体）アクリレート）、PP-800（日本油脂製、水酸基末端プロピレンオキサイド（13量体）メタクリレート）、70POEP-350B（日本油脂製、水酸基末端ポリエチレンオキサイド（7量体）ポリプロピレンオキサイド（3量体）メタクリレート）、55PET-800（日本油脂製、水酸基末端ポリエチレンオキサイド（10量体）ポリテトラメチレンオキサイド（5量体）メタクリレート）、30PPT-800（日本油脂製、水酸基末端ポリプロピレンオキサイド（4.1量体）ポリテトラメチレンオキサイド（7.8量体）メタクリレート）、50PPT-800（日本油脂製、水酸基末端ポリプロピレンオキサイド（6.9量体）ポリテトラメチレンオキサイド（5.6量体）メタクリレート）、70PPT-800（日本油脂製、水酸基末端ポリプロピレンオキサイド（9.7量体）ポリテトラメチレンオキサイド（3.3量体）メタクリレート）、50POEP-800B（日本油脂製、2-エチルヘキシル基末端ポリエチレンオキサイド（8量体）ポリテトラメチレンオキサイド（6量体）メタクリレート）、50AOEP-800B（日本油脂製、2-エチルヘキシル基末端ポリエチレンオキサイド（8量体）ポリテトラメチレンオキサイド（6量体）アクリレート）などが挙げられ、これらのモノマーを1種もしくは2種以上併用して用いることができる。

【0012】水性アクリル樹脂中へのポリアルキレンオキサイド鎖の導入法としてさらに官能基としてイソシア

ネート基を有するラジカル重合性不飽和モノマーにアルキレンオキサイドモノアルキルエーテルを付加してなるラジカル重合性不飽和モノマーをその他のラジカル重合性不飽和モノマーと共重合反応させる方法も可能である。イソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和モノマーとして例えばイソシアネートエチル（メタ）アクリレート、イソシアネートプロピル（メタ）アクリレート、イソシアネートブチル（メタ）アクリレート、イソシアネートヘキシル（メタ）アクリレート、 m -イソプロペニル- α, α' -ジメチルベンジルイソシアネート、 m -エチレニル- α, α' -ジメチルベンジルイソシアネートなどが挙げられる。

【0013】水性アクリル樹脂中のポリアルキレンオキサイド鎖は10~200量体、好ましくは15~100量体が適当である。ポリアルキレンオキサイド鎖が10量体よりも短いと、水分散塗料の分散安定性が低下するので好ましくない。また200量体よりも多いと水性アクリル樹脂と基体樹脂との相溶性が低下するので好ましくない。水性アクリル樹脂中のポリアルキレンオキサイド結合鎖の重量は、 $-R-O-$ （ R : エチレン基、プロピレン基を示す。）の換算で10~50重量%、特に10~30重量%であることが好ましい。

【0014】水性アクリル樹脂中のポリアルキレンオキサイド鎖部分の重量が10重量%よりも少ないと、水分散塗料の分散安定性が低下するので好ましくない。また50重量%よりも多いと水性アクリル樹脂と基体樹脂との相溶性が低下し、仕上がり低下するので好ましくない。

【0015】水性アクリル樹脂の水酸基価は10~300KOHmg/g、好ましくは20~200KOHmg/gが適当である。水酸基価が10KOHmg/gよりも少ないと、水分散塗料の分散安定性が低下するので好ましくない。さらにブロックイソシアネート、メラミン樹脂のような水酸基と反応する硬化剤を用いた場合でも、水性アクリル樹脂の水酸基価が10KOHmg/gよりも少ないと水性アクリル樹脂が架橋系に取り込まれず、性能が低下するので好ましくない。また300KOHmg/gよりも大きくなると水性アクリル樹脂と基体樹脂との相溶性が低下し、仕上がり低下するので好ましくない。

【0016】また上記水性アクリル樹脂に水酸基を付与するために共重合する水酸基含有モノマーとしては2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸の炭素数2~8個のヒドロキシアルキルエステル、 N -メチロールアクリルアミド、アリルアルコール、 ϵ -カプロラクトン変性アクリルモノマーなどが挙げられ、これを1種または2種を併用して用いることができる。

【0017】水性アクリル樹脂の酸価は10~300KOHmg/g、好ましくは20~200KOHmg/gが適当である。酸価が10KOHmg/gよりも少ないと、水分散塗料の分散安定性が低下するので好ましくない。さらに

水性アクリル樹脂の酸価が10KOHmg/gよりも小さいと、酸エポキシ硬化系においても水溶性アクリル樹脂が架橋系に取り込まれず、性能が低下するので好ましくない。また酸価が300KOHmg/gよりも大きくなると水性アクリル樹脂と基体樹脂との相溶性が低下し、塗膜の仕上がりが低下するので好ましくない。

【0018】また上記水性アクリル樹脂に酸価を付与するために共重合する酸性基含有モノマーとしては(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、 β -カルボキシエチルアクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、スルホエチルメタクリレート、あるいは「ライトエステルPM」(共栄社製)などのリン酸含有モノマーが挙げられ、これらを1種または2種併用して用いることができる。

【0019】またこれらの酸の中和剤として用いられる塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、2-アミノプロパノールなどの第1級モノアミン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ-n-またはジ-iso-プロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなどの第2級モノアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなど第3級モノアミン、ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどのポリアミンを挙げることができる。特に第3級モノアミンが望ましい。

【0020】水性アクリル樹脂を構成するその他のモノマーとして、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸の C_1 から C_{22} アルキルエステル、スチレン、イソボルニル(メタ)アクリレートを共重合することができる。

【0021】水性アクリル樹脂は重量平均分子量は5000~100000、特に10000~50000であることが望ましい。分子量が5000よりも少ないと、分散安定性が低下するので好ましくない。また100000よりも大きくなると水性アクリル樹脂と基体樹脂との相溶性が低下し、塗膜の仕上がりが低下するので好ましくない。

【0022】水性アクリル樹脂は水性溶剤を用いた溶液重合で合成できる。水性溶剤としてアルコール系溶剤が使用しやすく、例えばプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、(シクロ)ヘキサノール

等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、(ブチル)セルソルブや(ブチル)カルビトールなどが挙げられる。

【0023】水性アクリル樹脂は熱硬化性粉体塗料粒子100重量部に対し1~20重量部、特に3~18重量部使用することが好ましい。使用量が1重量部より少ないと粒子の水分散性が低下するので好ましくない。また使用量が20重量部よりも多くなると、水性アクリル樹脂と基体樹脂との相溶性低下により、塗膜の仕上がりが低下するので好ましくない。

【0024】粒子の水分散性をさらに向上させるために、水性アクリル樹脂と界面活性剤などの添加剤を組み合わせ使用することも可能である。界面活性剤として多価カルボン酸塩、ノニルフェノールスルホン酸塩などのアニオン性のものやエチレンオキサイド鎖を持つノニオン性のもの、アセチレン系界面活性剤などが挙げられるが特に塗料組成物との相溶性を著しく低下させるものでなければ制限されない。

【0025】本発明において、水中に分散させるために使用する熱硬化性粉体塗料粒子は、従来から公知の熱硬化型粉体塗料を使用することができる。具体的には、例えば、基体樹脂として、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミン変性樹脂、フェノール系樹脂、ウレタン系樹脂等の基体樹脂に水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、不飽和基等の官能基を導入した熱硬化性基体樹脂にこれらの官能基と硬化する官能基を有する、例えば、ブロックポリイソシアネート化合物、ポリエポキシド、ポリカルボン酸化合物、酸無水物、カルボキシル基及び酸無水基含有カルボン酸化合物、アミノ樹脂、フェノール樹脂、ヒドラジド系化合物、過酸化物等の硬化剤を配合してなるものが挙げられる。これらの基体樹脂及び硬化剤に挙げた原料は1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0026】また、熱硬化性粉体塗料粒子には、必要に応じて着色顔料、体質顔料、防錆顔料、表面調整剤、粘度調整剤等も配合することが可能である。

【0027】本発明水分散塗料組成物は、懸濁安定剤を用いて熱硬化性粉体塗料粒子を水中に分散させてなる水分散塗料組成物であって、水中に分散した粉体粒子の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ の範囲である。

【0028】ここでの平均粒子径は50%累積粒子径(該累積粒子径はマイクロトラックFRA(LEEDS&NORTHROP社製)を用いて測定した。)での粒子径を表す。平均粒径が $1\mu\text{m}$ よりも小さくなると、塗装したときにワキが起りやすく、平均粒径が $10\mu\text{m}$ よりも大きくなると、仕上がりの低下を引き起こすので好ましくない。

【0029】本発明水分散塗料組成物の製法は、特に規

定はされないが、例えば、基体樹脂と硬化剤をドライブレンドした後、熔融混練し、冷却、粗粉碎した後、粒子径1～10 μ mまで微粉化した粉体塗料を上記懸濁安定剤を溶解させた水性液中に分散させることで製造することができる。水分散にはディスパーやホモジナイザーのような高速せん断を利用した攪拌機などが使用できる。

【0030】また、水分散塗料組成物に増粘剤を加え、スプレー可能な粘度に調整してもよい。増粘剤は塗料組成物との相溶性を低下させるものでなければ特に制限されない。更に必要に応じ、表面調整剤などの添加剤や溶剤を加えることができる。

【0031】得られた水分散塗料組成物は水性塗料用塗装設備をそのまま使用して塗装することができる。更に水分散塗料組成物であるため、ろ過することで塗料中のゴミ、ブツの除去が容易に行うことができる。

【0032】

【実施例】 本発明について、以下に詳細に説明する。本発明はこれらの例に限定されるものではない。また「部」は重量基準による。

【0033】製造例

攪拌装置、温度調節器、環流管を備えた反応装置にキシレン72部を仕込み、120℃に加温し、3時間かけて以下の組成物を滴下した。

グリシジルメタクリレート	35部
スチレン	15部
iso-ブチルメタクリレート	20部
メチルメタクリレート	30部
*V-59	5部

(*V-59：和光純薬製、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、以下同様の意味)

滴下後、1時間保温した後、V-59を0.5重量部、キシレン10部の溶液を1時間かけて滴下し、ついで1時間保温した後、60mmHg、160℃でキシレンを留去し、固形の樹脂を得た。上記で得られた樹脂100部とドデカン2酸25.3部をヘンシェルミキサーでドライブレンドし、エクストルーダーで熔融混練を行った。得られた塗料組成物を冷却し、フレークに粉碎した後、ジェットミルで平均粒径

(50%累積粒径) 4.5 μ mにまで微粉碎した。

【0034】水溶性アクリル樹脂溶液(A)の製造例
攪拌装置、温度調節器、環流管を備えた反応装置にn-ブタノール65部を仕込み110℃に加温し、以下のモノマー組成の混合物を3時間かけて滴下した。

*RMA-450M	15部
ヒドロキシエチルアクリレート	10部
アクリル酸	15部
メチルメタクリレート	25部
n-ブチルメタクリレート	20部
スチレン	15部
V-59	2.5部

(*RMA450M：日本乳化剤製、ポリエチレンオキサイド(45量体))

メタクリレート滴下後、1時間保温し、V-59を0.5重量部、n-ブタノール10部の溶液1時間かけて滴下し、ついで1時間保温した。その後ジメチルエタノールアミンで0.7当量中和し、脱イオン水を加え、樹脂濃度が30重量%となるまで希釈した。

【0035】水溶性アクリル樹脂(B)～(L)、(N)～(Q)の製造例表1記載の配合で水溶性アクリル樹脂溶液(A)と同様の方法で製造した。

【0036】水溶性アクリル樹脂(M)の製造例

ポリエチレンオキサイドモノメチルエーテル(日本乳化剤製 MPG-081：水酸基価80～86KOHmg/g)100部を反応装置に仕込み、80℃酸素気流下でイソシアネートエチルメタクリレートを23.0部、触媒ジブチル錫ジラウリレート(U-100)0.2部を滴下した後、3時間攪拌し、イソシアネートエチルメタクリレートにポリエチレンオキサイドを付加した不飽和モノマーを合成した。このイソシアネートエチルメタクリレートにポリエチレンオキサイドを付加した不飽和モノマーを使用し、表1記載の配合で水溶性アクリル樹脂溶液(A)と同様の方法で製造した。

【0037】

【表1】表1

成分	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	(L)	(M)	(N)	(O)	(P)	(Q)	(R)	(S)
ポリアルキル PME-400*															15				
オキサイド RMA-450MP*	15				10		15	15		15	15	15				5		15	15
マカモイ PME-4000*														15					
PF800*		15			5														
70POEP-350B*			15																
55PET-800*				15															
70PPT-800*					15														
イソブチルアクリレート	10	10	10	10	10	10	6	41	10	10	10	10	10	10	10	10	10	15	51
アクリル酸	15	15	15	15	15	15	15	15	4	25	15	15	15	15	15	15	15	32	1
メタクリレート	25	25	25	25	25	25	25	5	31	15	25	25	25	25	25	35	35	215	15
n-ブチルアクリレート	20	20	20	20	20	20	20	5	25	20	20	20	20	20	20	25	30	15	8
スチレン	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
V-55	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	40	10	25	25	25	25	25	25	25
アクリルオキサイド重量96	143	135	127	135	135	137	143	143	143	143	143	143	116	146	119	40	0	143	143
水酸基価	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	30	200	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	48.5	8	247
酸価	117	117	117	117	117	117	117	117	35	255	117	117	117	117	117	117	117	255	78
重平均分子量	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	4万	2万	2万	2万	2万	2万	2万	2万

*PME-400<日本油脂製、ポリエチレンオキサイド(9量体)メタクリレート>
 RMA-450MP<日本乳化製、ポリエチレンオキサイド(5量体)メタクリレート>
 PME-4000<日本油脂製、ポリエチレンオキサイド(90量体)メタクリレート>
 PP-800<日本油脂製、ポリエチレンオキサイド(13量体)メタクリレート>
 70POEP-350B<日本油脂製、ポリエチレンオキサイド(7量体)ポリプロピレンオキサイド(3量体)メタクリレート>
 55PET-800<日本油脂製、ポリエチレンオキサイド(10量体)ポリテトラメチレンオキサイド(3量体)メタクリレート>
 70PPT-800<日本油脂製、ポリプロピレンオキサイド(9.7量体)ポリテトラメチレンオキサイド(3.3量体)メタクリレート>

【0038】実施例1

30重量%懸濁安定剤用水溶性アクリル樹脂水溶液 (A) を30部、イオン交換水181部からなる高分子水溶液中に、製造例で得られた微粉碎した塗料組成物100部を加え、ディスパーで攪拌した。その後200メッシュ絹布でろ過し、会合性ウレタン系増粘剤PUR-60 (Huls社製) 2.0部を添加することで水分散塗料組成物を得た。

【0039】実施例2~14

懸濁安定剤として (B) ~ (N) の水溶性アクリル樹脂を用いて実施例1と同様の方法で製造した。

【0040】実施例15

30重量%懸濁安定剤用水溶性アクリル樹脂水溶液 (A) を16.7部、イオン交換水183部からなる高分子水溶液中

に、製造例で得られた微粉碎した塗料組成物100部を加え、ディスパーで攪拌した。その後200メッシュ絹布でろ過し、会合性ウレタン系増粘剤PUR-60 (Huls社製) 2.0部を添加することで水分散塗料組成物を得た。

【0041】実施例16

30重量%懸濁安定剤用水溶性アクリル樹脂水溶液 (A) を50部、イオン交換水178.6部からなる高分子水溶液中に、製造例で得られた微粉碎した塗料組成物100部を加え、ディスパーで攪拌した。その後200メッシュ絹布でろ過し、会合性ウレタン系増粘剤PUR-60 (Huls社製) 2.0部を添加することで水分散塗料組成物を得た。

【0042】比較例1~5

懸濁安定剤として (O) ~ (S) の水溶性アクリル樹脂を

用いて実施例1と同様の方法で製造した。

【0043】比較例6

30重量%懸濁安定剤用水溶性アクリル樹脂水溶液(A)を2部、イオン交換水185部からなる高分子水溶液中に、製造例で得られた微粉碎した塗料組成物100部を加え、ディスパーで撹拌した。その後200メッシュ絹布でろ過し、会合性ウレタン系増粘剤PUR-60(Huls社製)2.0部を添加することで水分散塗料組成物を得た。

【0044】比較例7

30重量%懸濁安定剤用水溶性アクリル樹脂水溶液(A)を120部、イオン交換水168部からなる高分子水溶液中に、製造例で得られた微粉碎した塗料組成物100部を加え、ディスパーで撹拌した。その後200メッシュ絹布でろ過し、会合性ウレタン系増粘剤PUR-60(Huls社製)2.0部を添加することで水分散塗料組成物を得た。

【0045】比較例8

ポリビニルアルコール(和光純薬製、ケン化度88%)5部、イオン交換水195部からなる高分子水溶液中に、製造例で得られた微粉碎した塗料組成物100部を加え、ディスパーで撹拌した。その後200メッシュ絹布でろ過し、会合性ウレタン系増粘剤PUR-60(Huls社製)2.0部を添加することで水分散塗料組成物を得た。

【0046】以上の実施例及び比較例で得られた塗料を以下の項目について評価し、表2にまとめた。

【0047】1.粒子の分散安定性評価

得られた粉体塗料水分散物の分散安定性評価は粒子の分散状態の目視評価及び水分散塗料の貯蔵後(30℃で1月)の凝集率から評価した。分散状態の目視評価は○:水分散塗料の粘度は低く、ブツ(凝集物)は見られない。×:水分散塗料の粘度は極めて高く、ホイップクリーム状でブツが発生。

【0048】水分散塗料の30℃で1月貯蔵した後の凝集率は貯蔵により沈降した粒子をディスパーで撹拌を行って粒子を再分散させた後、200メッシュの絹布でろ過し、凝集物を除去した後の水分散塗料の加熱残分から求めた。加熱残分は粉体塗料水分散物を2.2g秤量し、150℃、1時間乾燥後の重量減少率から求めた。

【0049】2.外観評価

リン酸亜鉛化成処理を施した厚さ0.8mmのガル鋼板にエポキシ系カチオン電着塗料を乾燥膜厚20 μ mとなるように電着塗装し、加熱硬化させた電着塗膜上に車両用中塗り用サーフェサーを乾燥膜厚25 μ mとなるように静電塗装し、140℃、30分間加熱硬化した後、#400のサンドペーパーで水研ぎし、水切り乾燥した。次いでマジクロンベースコートHM-22(関西ペイント製、メタリック塗料、商品名)を硬化膜厚15 μ mとなるように塗装し、80℃、10分プレヒートを行い、これを試験素材とした。この試験素材上に粉体塗料水分散物を乾燥膜厚が40 μ mとなるように水性塗装設備で静電塗装し、80℃、10分プレヒートを行い、160℃で30分加熱硬化させた。塗面の仕

上がり評価を塗膜の透明性、ツヤ感、平滑感から次の基準で評価した。○:良好なもの、△:若干劣るもの、×:劣るもの。

【0050】3.耐水性評価

上記のように塗装した塗板を40℃の水中に10日間浸漬し、浸漬後の塗膜外観を評価した。○:塗膜状態に変化がみられないもの、△:塗膜にわずかのブリスターがみられるもの、×:塗膜のブリスターが著しく、さらに白化が著しいもの。

【0051】

【表2】表2

実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
懸濁安定剤	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)	(K)	(L)	(M)
加熱残分/%	34	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
粒径(D50)/ μm	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
分散性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
貯蔵後の凝集率/%	0.1	0.1	0.1	0.4	0.4	0.2	0.1	0.1	0.5	0.1	0.3	0.1	0.1
塗膜外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

実施例15	実施例16	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
懸濁安定剤	(A)	(A)	(P)	(Q)	(R)	(S)	(A)	(A)	PVA
加熱残分/%	35	35	35	35	35	35	35	35	35
粒径(D50)/ μm	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
分散性	○	○	○	×	○	○	×	○	○
貯蔵後の凝集率/%	0.5	0.1	95	-	0.1	75	-	0.1	0.1
塗膜外観	○	○	△	-	×	△	-	×	×
耐水性	○	○	○	-	×	×	-	×	×

【0052】

【発明の効果】 懸濁安定剤として上記した特定の水性アクリル樹脂を使用するので、塗料の分散状態が良く貯蔵安定性に優れる、塗膜の仕上がり外観に優れる、塗膜の性能に優れるといった顕著な効果を発揮するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 吉原 一郎
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

Fターム(参考) 4J038 CD091 CG141 CG142 DA041
DB001 DD001 DF012 DG001
DL031 EA011 GA03 GA06
KA09 MA02 MA08 MA14